

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241960

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C23C 26/00
B32B 15/08
C10M101/02
C10M103/00
C10M103/02
C10M103/06
C10M105/24
C10M105/68
C10M105/70
C10M107/02
C10M107/18
C10M107/38
C10M109/00
C10M143/02
C10M143/04
C10M143/10
C10M143/12
C10M145/14
C10M145/22
C10M147/02
C10M149/08
C10M149/14
C10M149/18
C10M173/02
C23C 22/00
C23C 22/28
C23C 28/00
// C10N 10:04
C10N 10:06
C10N 10:12
C10N 30:00
C10N 50:02
C10N 50:08
C10N 80:00

(21)Application number : 2001-040398

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 16.02.2001

(72)Inventor : NAKAZAWA MASATO
KATAYAMA TOMOHISA

(54) LUBRICATION-TREATED METALLIC SHEET HAVING EXCELLENT FORMABILITY AND SLIDABILITY, AND IN WHICH HORIZONTAL SLIPPAGE WHEN STACKED AND COLLAPSE OF COIL ARE HARD TO OCCUR

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubrication treated metallic sheet which has excellent formability and slidability, and has no problem in handling such as horizontal slippage of the sheets when stacked and the collapse of a coil, and in which the elution of hexavalent chromium as an environmental load substance is extremely little or zero.

SOLUTION: One side or both sides of the metallic sheet are provided with a mixed film (R) containing a resin used as a binder (a), a lubricating component (b) reducing the coefficient of dynamic friction, and (c) a slippage suppressing component increasing the coefficient of static friction as essential components. The metallic sheet has excellent formability and slidability, and horizontal slippage of the stacked sheets and the collapse of a coil are hard to occur.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241960

(P2002-241960A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int Cl ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	D 4 H 1 0 4
C 1 0 M 101/02		C 1 0 M 101/02	4 K 0 2 6
103/00		103/00	A 4 K 0 4 4
103/02		103/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-40398 (P2001-40398)

(22) 出願日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 仲澤 真人

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72) 発明者 片山 知久

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(74) 代理人 100078101

弁理士 綿貫 達雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板

(57) 【要約】

【課題】 成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れといったハンドリング上の問題が無く、しかも、環境負荷物質である6価クロムの溶出が極めて少ない、もしくはゼロである潤滑処理金属板を提供する。

【解決手段】 バインダーとなる樹脂 (a)、動摩擦係数を減少させる潤滑成分 (b)、静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分 (c) を必須成分として含有する混合皮膜 (R) を金属板の片面もしくは両面に有するものとして、成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくくする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダーとなる樹脂 (a)、動摩擦係数を減少させる潤滑成分 (b)、静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分 (c) を必須成分として含有する混合皮膜

(R) を金属板の片面もしくは両面に有する、成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

【請求項2】 静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分 (c) が、エラストマーであることを特徴とする請求項1記載の成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

【請求項3】 動摩擦係数を減少させる潤滑成分 (b)、静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分 (c) がいずれも微粒子であって、(b)の粒子径 R_b 、(c)の粒子径 R_c 、混合皮膜 (R) の膜厚 T_R の間に下式 (I) ~ (III) の関係を有することを特徴とする請求項2記載の成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

$$0.1 \leq R_b / T_R \leq 4.0 \quad (I)$$

$$0.2 \leq R_c / T_R \leq 6.0 \quad (II)$$

$$0.9 \leq R_c / R_b \quad (III)$$

【請求項4】 混合皮膜 (R) 中に占める潤滑成分 (b) の添加率 X_b (重量%)、滑り抑制成分 (c) の添加率 X_c (重量%)の間に、下式 (IV) ~ (V) の関係を有することを特徴とする請求項2記載の成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

$$2 \leq X_b + X_c \leq 25 \quad (IV)$$

$$0.9 \leq X_c / X_b \leq 3.0 \quad (V)$$

【請求項5】 請求項2~4記載の潤滑処理金属板であって、かつ、膜厚0.3~8ミクロン (片面あたり) の混合皮膜 (R) を上層に、Cr付着量5~100mg/m² (片面あたり) のクロメート皮膜を下層に有することを特徴とする二層型クロメート系潤滑処理金属板。

【請求項6】 請求項2~4記載の潤滑処理金属板であって、かつ、膜厚0.3~8ミクロン (片面あたり) の混合皮膜 (R) を上層に、膜厚0.1~1ミクロン (片面あたり) の非クロム系下地処理皮膜を下層に有することを特徴とする二層型非クロム系潤滑処理金属板。

【請求項7】 請求項2~4記載の潤滑処理金属板であって、かつ、混合皮膜 (R) 中にさらに水溶性クロム化合物および鉬酸化合物を含有し、混合皮膜 (R) の膜厚が片面あたり0.3~8ミクロンであることを特徴とする一層型クロメート系潤滑処理金属板。

【請求項8】 請求項2~4記載の潤滑処理金属板であって、かつ、混合皮膜 (R) 中にさらに非クロム系防錆インヒビターを含有し、混合皮膜 (R) の膜厚が片面あたり0.3~8ミクロンであることを特徴とする一層型非クロム系潤滑処理金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、家電・建材・自動車等の用途に広く適用可能であって、成形性・摺動性に優れながらも、積層時の横滑りやコイル潰れといった問題を起こしにくく、かつ環境負荷物質である6価クロムの溶出が少ない、もしくは6価クロムを含有しない潤滑処理金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】 家電・建材製品や自動車部材用の金属板、例えば鋼板、各種めっき鋼板、ステンレス板、アルミ板、チタン板等においては、多くの場合、何らかの加工、例えば曲げ加工、プレス成形、ロールフォーミング等をうけたのちに製品となるが、加工時にかじりが起こって金属表面が損傷・脱落したり、より厳しい加工においては摺動性不足から母材に割れが起こって成形できない場合すらある。この問題を解決するために、1) 成形時に潤滑液 (プレス油、速乾油、フォーミング液等) を金属板に塗布しつつ成形する 2) 金属板の表面処理層として摺動性に優れた皮膜を設ける の2通りの対策がとられている。これらは併用されることもあるが、2) の対策を主体とし、1) の対策を省略するか簡略化することが、素材組み立てメーカーにおける作業性の改善や地球環境保護の観点からは望ましい。

【0003】 プレス油省略可能な金属表面処理としては、クロメート皮膜の上層に、潤滑剤を添加した樹脂層を第2層として設ける方法が一般的であり、例えば、特開平6-57441号公報、特開平6-145559号公報、特開平7-34260号公報、特開平8-267003号公報などが例示できる。具体的な皮膜構成としては、クロメート皮膜として電解型、反応型、塗布型のいずれかのクロメート、樹脂として水分散性もしくは溶剤型のウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等、潤滑剤としてポリエチレンワックス、テフロン (登録商標)、パラフィンワックス等を用いるのが代表的である。また、同様の2層構造ではあるが、皮膜の導電性を向上させるため、静電塗布により上層有機膜を不連続膜とした特開平1-130762号公報のような例もある。

【0004】 一方、金属板上に1工程で潤滑性を有するクロメート皮膜を形成させる技術も開示されており、特開平7-216555号公報、特開平8-176845号公報、特開平8-333688号公報、特開平9-157893号公報、特開平9-291370号公報などが例示できる。これらは、潤滑剤表面を界面活性剤やコロイダルシリカで修飾したり、アクリルモノマーと共重合させるなどの方法で安定化させたのちクロム酸浴中に分散させ、塗布もしくは電解により、金属板上に1工程で潤滑性を有するクロメート皮膜を成膜させるもので、潤滑剤以外に樹脂成分を含有するタイプとしないタイプとがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術には課題がある。クロメート皮膜の上層に、潤滑剤を添加した樹脂層を第2層として設ける方法は、確かに良好な潤滑性を発揮させることができるが、潤滑性が良好なゆえに、切板で積層すると横滑りが起こりやすく危険であること、コイル状態でもコイルが潰れたり、巻き緩みが生じやすく輸送時、保管時に注意が必要であることなど、製造後のハンドリング性に改善の余地がある。

【0006】一方、金属板上に1工程で潤滑性を有するクロメート皮膜を形成させる方法は、コスト的には2層処理よりも有利ではあるが、特開平9-291370号公報に述べられているように、やはり切板積層での横滑りを防ぐためには、動摩擦係数を臨界値（該公報では0.12）以上にしなければならないという制約がある。さらに近年になって、環境問題に対する意識の高まりから、発癌性が疑われる6価クロムの溶出が懸念される素材の使用が制限される動きにある中、特開平7-216555号公報、特開平8-176845号公報、特開平9-157893号公報に見られるような、クロム酸化合物と潤滑剤のみからなる皮膜構成では、到底クロムの溶出を高度に抑制することはできず、例えば特開平7-216555号公報ではクロメート中アルカリ不溶分が70%しかなく、特開平9-157893号公報でも沸騰水浸漬でのクロム固定率は高々80%である。このように可溶性成分の多いクロメート皮膜を有する金属板は、例えばロールフォーミング加工の際に、フォーミング液中に6価クロムが溶出し、液寿命を短縮させるといった工業的な課題も内在している。

【0007】本発明は、家電・建材・自動車等の用途に広く適用可能であって、成形性・撓動性に優れながらも、積層時の横滑りやコイル潰れといった問題を起こしにくく、かつ環境負荷物質である6価クロムの溶出が少ない、もしくは6価クロムを含有しない潤滑処理金属板、および上記金属板を得る方法を提供することである。

【0008】本発明者らは、従来の公知例がいずれも、潤滑性や成形性を向上させる観点のみから開発されてきたものであり、製造後のハンドリング性向上に関する明確な指針が見られないことに気づいた。例えば特開平9-157893号公報や特開平4-44840号公報に記述があるように、1段処理皮膜、2段処理皮膜を問わず、撓動性を向上させるために潤滑剤の粒子を皮膜から大きく突出させるべきであって、皮膜により潤滑剤がカバーされては潤滑性能が劣ると考えられてきた。

【0009】これに対して発明者らは、潤滑剤が必要とされる条件、例えば成形時には、多少なりとも皮膜に対する面圧がかかっており、皮膜の変形が伴うこと、一方、ハンドリング時には面圧がこれより低い場合が多い

ことに着目し、低面圧ではむしろ潤滑剤が作用しにくいような皮膜構造にすることにより、上記課題を解決できることに思い至った。

【0010】このような構造を有する潤滑皮膜は、潤滑剤の粒子を皮膜から大きく突出した公知の潤滑皮膜の上に、潤滑剤粒子を含まない皮膜を適量上塗りすれば得ることが出来るが、2工程処理となって経済的ではない。そこで鋭意検討を行った結果、皮膜中に、高面圧で作用する潤滑成分（b）と、低面圧で滑りを止め、高面圧では成形に影響しないような滑り抑制成分（c）を複合添加することにより、経済的に上記課題を解決できること、（b）（c）がともに微粒子の場合には、両者の添加率、両者の粒子径と皮膜の膜厚などの間に適切な関係を保つことで、成形性とハンドリング性を高度に両立可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】6価クロムの溶出抑制については、1）塗布クロメートではクロム還元率を高め、さらに浴中に還元性樹脂を添加する方法、2）電解型クロメートを適用する方法、3）非クロム処理を適用する方法、により解決した。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の（1）～（8）より成る。

（1） バインダーとなる樹脂（a）、動摩擦係数を減少させる潤滑成分（b）、静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分（c）を必須成分として含有する混合皮膜（R）を金属板の片面もしくは両面に有する、成形性・撓動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

【0013】（2） 静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分（c）が、エラストマーであることを特徴とする前項（1）記載の成形性・撓動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

【0014】（3） 動摩擦係数を減少させる潤滑成分（b）、静摩擦係数を増加させる滑り抑制成分（c）がいずれも微粒子であって、（b）の粒子径 R_b 、（c）の粒子径 R_c 、混合皮膜（R）の膜厚 T_R の間に下式（I）～（III）の関係を有することを特徴とする前項（2）記載の成形性・撓動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

$$0.1 \leq R_b / T_R \leq 4.0 \quad (I)$$

$$0.2 \leq R_c / T_R \leq 6.0 \quad (II)$$

$$0.9 \leq R_c / R_b \quad (III)$$

【0015】（4） 混合皮膜（R）中に占める潤滑成分（b）の添加率 X_b （重量%）、滑り抑制成分（c）の添加率 X_c （重量%）の間に、下式（IV）～（V）の関係を有することを特徴とする前項（2）記載の成形性・撓動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくい潤滑処理金属板。

$$2 \leq X_b + X_c \leq 25 \quad (IV)$$

$$0.9 \leq X_c/X_b \leq 3.0 \quad (V)$$

【0016】(5) 前項(2)～(4)記載の潤滑処理金属板であって、かつ、膜厚0.3～8ミクロン(片面あたり)の混合皮膜(R)を上層に、Cr付着量5～100mg/m²(片面あたり)のクロメート皮膜を下層に有することを特徴とする二層型クロメート系潤滑処理金属板。

【0017】(6) 前項(2)～(4)記載の潤滑処理金属板であって、かつ、膜厚0.3～8ミクロン(片面あたり)の混合皮膜(R)を上層に、膜厚0.1～1ミクロン(片面あたり)の非クロム系下地処理皮膜を下層に有することを特徴とする二層型非クロム系潤滑処理金属板。

【0018】(7) 前項(2)～(4)記載の潤滑処理金属板であって、かつ、混合皮膜(R)中にさらに水溶性クロム化合物および鉍酸化合物を含有し、混合皮膜(R)の膜厚が片面あたり0.3～8ミクロンであることを特徴とする一層型クロメート系潤滑処理金属板。

【0019】(7) 前項(2)～(4)記載の潤滑処理金属板であって、かつ、混合皮膜(R)中にさらに非クロム系防錆インヒビターを含有し、混合皮膜(R)の膜厚が片面あたり0.3～8ミクロンであることを特徴とする一層型非クロム系潤滑処理金属板。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。まず、前記(1)は、混合皮膜(R)が成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れを起こしにくいための皮膜構造上の特徴を示したものである。前記(2)は、前記(1)において特に重要な必須要件である滑り抑制成分(c)として、エラストマーが好適に使用できることを示したものである。

【0021】ここで言うエラストマーとは、常温でゴム弾性を示す高分子物質であるものを指し、例えば、加硫ゴム(天然ゴム、合成ゴム)、熱可塑性エラストマー、弾性繊維(スパンデックス等)、弾性発泡体などがこれに属する。このうち、前記(3)にあるような微粒子状エラストマーと呼べるものは、平均粒子径がおおよそ0.1ミクロンから10ミクロン程度までの範囲にあるものである。なお、弾性繊維は粒子ではないが、サイズ(長さ、太さ)がこの範囲にあれば、やはり皮膜中に添加することで、微粒子と同様の効果が得られる。エラストマーが滑り抑制効果を発揮する原因は明確ではないが、ゴム弾性ととともに若干の粘着性をも有することに起因すると考えられる。

【0022】本発明では、前記のエラストマーのうち、加硫ゴムと熱可塑性エラストマーが特に好適に使用できる。加硫ゴムとしては、アクリルゴム(A)、ブタジエンゴム(B)、クロロプレンゴム(C)、イソプレンゴム(I)、アクリロニトリルゴム(N)、スチレンゴム(S)、これらをカルボキシル化したもの(X)、これら同士の共重合体、これらとエチレン(E)、プロピレ

ン(P)などのオレフィンとの共重合体などが含まれる。すなわち末尾にゴムを表わすRをつければ、AR、BR、CR、IR、NR、SR、NBR、SBR、XSBR、EAR、EPRなどが例示できる。また、これらがさらにハロゲン化されたもの(特にフッ素化されたもの)、スルホン化されたもの、これらの主鎖にシリコンを含むものなども適用できる。

【0023】熱可塑性エラストマーは、常温でゴム弾性を有しながら、高温では熱可塑性プラスチックとして加工できるものである。これは、熱可塑性エラストマーが多相構造の組成物であるためであり、一方の相成分はソフトセグメント(ゴム状部分)と呼ばれて常温では加硫ゴムのように振る舞い、もう一方の相成分はハードセグメント(架橋部分)と呼ばれて、常温で固く、高温で熱可塑性を示す。ソフトセグメントには、上述した加硫ゴムなどが用いられ、ハードセグメントとしてはポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどが用いられる。

【0024】前記(1)における潤滑成分(b)としては、通常の固体潤滑剤、すなわち、ポリエチレンワックス、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロワックス、酸化ポリオレフィンワックス、テフロン等のフッ素樹脂ワックス、ステアリン酸亜鉛やエチレンビスステアリルアミドなどのステアリン酸化合物、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、フッ化セリウム、メラミンシアヌレートなどに例示される潤滑剤が適用可能である。

【0025】前記(1)におけるバインダー樹脂(a)は、潤滑成分(b)と滑り抑制成分(c)を保持しうるものであれば特に制限は無いが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー等のポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂(ポリアミド樹脂)、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、テフロンやその他のフッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂などが例示できる。

【0026】前記(3)は、潤滑成分(b)と滑り抑制成分(c)がともに微粒子の場合に、両者の粒子径と混合皮膜(R)の皮膜厚の間に適切な関係を保つことで、成形性とハンドリング性を高度に両立可能であることを示したものである。

【0027】(I)式は潤滑成分(b)の粒子径と皮膜厚の関係をしめしており、 R_b/T_R が0.1未満では潤滑効果が十分でなく、4.0を越えると、滑り抑制成分(c)の効果が損なわれる。(II)式は滑り抑制成分(c)の粒子径と皮膜厚の関係をしめしており、 R_c/T_R が0.2未満では滑り抑制効果が十分でなく、6.0を越えると、潤滑成分(b)の効果が損なわれる。(III)式は潤滑成分(b)と滑り抑制成分(c)の粒子径の関係をしめしており、 R_c/R_b が0.9未満になると、滑り抑制効果が不十分になる。

【0028】前記(4)は、潤滑成分(b)と滑り抑制成分(c)がともに微粒子の場合に、両者の添加率の間に適切な関係を保つことで、成形性とハンドリング性を高度に両立し、かつ皮膜の基本特性である耐食性、塗装性を確保可能であることを示したものである。

【0029】(IV)式は潤滑成分(b)と滑り抑制成分(c)の添加率の範囲をしめしており、 $X_b + X_c$ が2wt%未満では両者とも効果が少なく、25wt%を越えると皮膜の耐食性、上塗り塗装密着性が損なわれる。より好適には、5wt%以上、20wt%以下である。(V)式は潤滑成分(b)と滑り抑制成分(c)の添加率の比の範囲をしめしており、 X_c/X_b が0.9未満では滑り抑制成分(c)の効果が少なく、3.0を越えると潤滑成分(b)の効果が少ない。

【0030】なお、ここで言う各微粒子の粒子径は、微粒子エマルジョンを用いて粒度分布計で測定したときの算術平均粒子径である。粒子径が数ミクロン程度あれば、潤滑皮膜表面の電子顕微鏡観察によっても確認できる。一方、混合皮膜(R)の皮膜厚は潤滑処理金属板の断面を樹脂サンプルに埋め込み・研磨し(最低5サンプル)、各々、ランダムに選んだ10視野以上について電子顕微鏡で膜厚測定を行い、その平均値として求めた。膜厚測定は、1視野の面方向長さが皮膜厚の10倍程度となる倍率で行い、視野の中央位置での膜厚をその視野の代表膜厚とした。なお、前記(6)の下地処理の膜厚も同様にして求めた。

【0031】前記(5)～(8)は、前記(1)～(4)記載の混合皮膜(R)をその表面に有する潤滑処理金属板の具体例である。まず(5)は、下地処理としてのクロメート処理層を介して、前記(1)～(4)の混合皮膜(R)を有する例である。クロメートとして電解クロメートを用いれば6価クロムの溶出を抑制できる。Cr付着量が5mg/m²未満では下地金属が均一に被覆されず100mg/m²超では、凝集力に劣って下地との密着性が低下する。膜厚が0.3ミクロン未満では連続膜が得られず、膜厚が8ミクロン超では効果が飽和する。

【0032】前記(6)は、下地処理としての非クロム系処理層を介して、前記(1)～(4)の混合皮膜(R)を有する例である。非クロム系処理層の膜厚が0.1ミクロン未満では連続膜が得られず、1ミクロン超では、凝集力に劣って下地との密着性が低下する。混合皮膜(R)の膜厚が0.3ミクロン未満では連続膜が得られず、膜厚が8ミクロン超では効果が飽和する。非クロム系処理として使用可能なものには例えば、りん酸塩処理、カップリング剤処理などがある。

【0033】前記(7)は、前記(1)～(4)の混合皮膜(R)中にさらに水溶性クロム化合物と鉍酸化合物を含有させたものである。水溶性クロム化合物のクロム還元率を高めたり、浴中に樹脂を添加することにより、6価クロムの溶出を低減することができる。膜厚が0.3

ミクロン未満では連続膜が得られず、性能が安定しない。膜厚が8ミクロン超では効果が飽和する。

【0034】前記(8)は、前記(1)～(4)の混合皮膜(R)中にさらに非クロム系防錆インヒビターを含有させたものである。非クロム系防錆インヒビターとしては、タンニン酸、フィチン酸などの多価フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物、モリブデン酸、タングステン酸、りん酸化合物、ケイ酸化合物などが例示できる。膜厚が0.3ミクロン未満では連続膜が得られず、性能が安定しない。膜厚が8ミクロン超では効果が飽和する。

【0035】本発明が適用可能な金属板に特に制限はないが、例えば、鋼板、アルミニウム合金板、チタン合金板、マグネシウム合金板、亜鉛合金板などを例示できる。鋼板についてより詳しく述べれば、熱延鋼板、冷延鋼板、珪素鋼板、ステンレス鋼板、および電気めっき、溶融めっき、蒸着めっき、無電解めっき、溶融塩電解めっき等の方法により作成された各種めっき鋼板があげられる。各種めっき鋼板を詳述すれば、たとえば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛とニッケル、鉄、アルミニウム、クロム、チタン、マグネシウム、マンガン、コバルト、錳、鉛などの1種または2種以上の金属との合金めっき鋼板さらにこれらのめっき層に他の金属および/またはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機物、および/または有機化合物を意図的に含有させた、もしくは不純物として含有するめっき鋼材、さらには、上述の2種類以上のめっきを複層有するめっき鋼板などがある。

【0036】

【実施例】次に、本発明を実施例を用いて非限定的に説明する。

(1) 供試した金属板

G I (溶融亜鉛めっき鋼板) : 板厚 0.8mmの軟鋼板に片面あたり60g/m²の溶融亜鉛めっきを施した鋼板

E G (電気亜鉛めっき鋼板) : 板厚 0.8mmの軟鋼板に片面あたり20g/m²の亜鉛めっきを電析させた鋼板

【0037】(2) 混合皮膜(R)

表1に示す浴記号A-1～D-3のものを用いた。また、比較例として、X-1～Y-3に示すものを用いた。これらの皮膜を得るために、下記の(2-1)～(2-4)の成分を所定量、水に分散または溶解させた処理液を作成した。

(2-1) 樹脂(a)の種類

以下の4種類を用いた。いずれもエマルジョン樹脂で、粒子径は50～200nmである。

アクリル① : エチレン-アクリル酸共重合体

ウレタン : カーボネート系ウレタン樹脂

アクリル② : 酸性浴で分散可能なアクリル酸エステル共重合体

アイオノマー : Na 中和アイオノマー樹脂

(2-2) 潤滑成分(b)の種類

以下の3種類を用いた。粒子径は表1に記載の通りである。

PE : ポリエチレンワックス

PAR : パラフィンワックス

PTFE : テフロンワックス

(2-3) 滑り抑制成分(c)の種類

以下の4種類を用いた。粒子径は表1に記載の通りである。

T-EBR : エチレンブテン系熱可塑性エラストマー

SBR : スチレンブタジエン系エラストマー

NBR : アクリロニトリルブタジエン系エラストマー

T-PU : ウレタン系熱可塑性エラストマー

(2-4) その他の成分

表1に示す以下の5種類を用いた。

シリカ①: アルカリ分散型コロイダルシリカ

シリカ②: 酸性分散型コロイダルシリカ

還元クロム酸: クロム還元率70%のもの

りん酸 : 正りん酸

有機インヒビター: タンニン酸

【0038】(3) 潤滑皮膜処理

表2に示す1~28のサンプルをラボにて作成した。金属板としては、1~6および16~28についてはEGを、7~15についてはGIを用いた。金属板はいずれもアルカリ脱脂した。1~6、21、23~25については、下地処理として電解クロメート処理を施した。クロム付着量は表中に示す通りである。また、7~9については、シランカップリング剤による浸漬-乾燥を行い、10~11についてはりん酸亜鉛処理を行った。12~20、22、26~28については、下地処理を行わなかった。次に、表1の潤滑皮膜用処理液をロールコーターで供試板の両面に塗布し、熱風乾燥炉で到達板温90~100℃となるよう乾燥した。ただし、21、22のみは、乾燥板温を150℃として、潤滑成分であるパラフィンを完全に溶解させた。この際、滑り抑制成分は粒子状態を保ったままであることを電子顕微鏡で確認した。

【0039】(4) 性能評価試験

(4-1) 静摩擦係数

静摩擦係数の測定には、Heidon 10 型試験機を用いた。供試材を幅120mm、長さ280mmの基板と、幅35mm、長さ70mmの小片に、いずれも長手方向がライン方向となるようにして、切り出した。小片は4辺のバリを完全に除去したのち、平滑なCrめっき鋼製の平面圧子(重さ200g、底面積35mm×70mm)の裏面に接着した。基板は板そりがないように試験機に水平に固定し、小片を接着した圧子を長手方向を合わせてのせたのち、0.5℃/secの速さで長手方向に傾斜させてゆき、圧子が滑り出した時点でセンサーにより停止させて、滑り出し角度θから、静摩擦係数を $\mu = \tan \theta$ として算出した。なお、基板と小片の合わせかたは、基板の表面と小片の裏面が重なる組み

合わせで2回、基板の裏面と小片の表面が重なる組み合わせで2回実験を行い、この4回の平均値を求めた。また、各実験とも7回の繰り返し測定を行って、最大、最小を除く5回の測定値を平均した。すなわち、合計20回の測定値を平均した。

【0040】(4-2) 動摩擦係数

動摩擦係数はいわゆる平板摺動法により求めた。供試材を幅30mm、長さ300mmに、長手方向がライン方向となるようにして、切り出した。これを両面から、平滑なCrめっき鋼製の平面圧子(底面積30mm×20mm)により、押え圧5kgf/cm²(油圧シリンダ径50mmのため押え荷重Pに換算して98kgf)で押え、引き抜き速度20mm/minで供試材の中央部分80mmを引き抜いた時の平均引き抜き荷重(F)を測定して、動摩擦係数を $\mu = F / 2P$ として算出した。測定は供試材を変更して3回行い、その平均値を求めた。

【0041】(4-3) 成形性

供試材に以下の条件でビード付き円筒絞り試験を行い、成形高さを調べた。なお、供試材の材質はいずれもP2クラスである。

ポンチ径50mm (肩9mmR) ダイス径68mm (肩1mmR)
ブランク径130mm しわ押え圧 2ton

◎: 成形高さ40mm以上 (絞り抜け)

○: 35mm ≤ 成形高さ < 40mm

△: 25mm ≤ 成形高さ < 35mm

×: 成形高さ < 25mm

【0042】(4-4) 積層すべり性

供試材を300mm×300mmに切り出し、これを30枚重ねて台車に乗せ、速度30m/minで台車を押したのち急停止させたときの荷崩れの状態から以下のように評価した。

◎: 荷崩れが全く起こらない

○: 横滑りにより荷崩れした板が2枚数以内

△: 横滑りにより荷崩れした板が3枚以上、7枚以内

×: 横滑りにより荷崩れした板が8枚以上

【0043】(4-5) 耐食性

サンプルの端面と裏面をテープシールしたのち、塩水噴霧試験を行い、白錆発生までの時間により以下のランク分けをした。

◎: 白錆発生まで240時間以上

○: 白錆発生まで168時間以上、240時間未満

△: 白錆発生まで120時間以上、168時間未満

×: 白錆発生まで120時間未満

【0044】(4-6) 塗装密着性

供試材にメラミンアルキド塗料を25μm塗布し、130℃で30分乾燥させたのち、沸騰水に30分浸漬した。これを裏面から直径15mmの鋼製半球状の突起を押し付けることにより、いわゆるエリクセン押し出し加工を高さ6mmまで施し、加工部の塗膜をセロテープ(登録商標)で剥離して、剥離面積率を調べた。

◎: 塗膜剥離なし

○: 塗膜剥離率< 5%

△: 5%≦塗膜剥離率<20%

×: 20%≦塗膜剥離率

【0045】(4-7) クロム溶出率

供試験材のうち、クロムを含有する1~6、12~15、21、23~25について、Cr付着量を蛍光X線で測定したのち、沸騰水中に30分浸漬し、再び蛍光X線で残存Cr量を測定することにより、沸騰水浸漬によるCr溶出率(減少率)を下式により求めた。

Cr溶出率=100×(沸騰水浸漬によるCr減少量)/(初期のCr付着量)

その結果、電解クロメートを行った1~6、21、23

については、Cr溶出率は0.5%以下、還元クロム酸を塗布した12~15については、Cr溶出率は3%以下となった。

【0046】(4-1)~(4-6)の結果は表2に示す通りである。本発明の潤滑処理金属板は、成形性に優れていながら、積層横滑りといったハンドリングの問題が無いこと、特に前述の(I)~(V)式を満たす場合に、成形性とハンドリング性が高度に両立し、かつ、耐食性や塗装性などの皮膜の基本性能にも優れていることがわかる。

【0047】

【表1】

記号	樹脂(a) 種類	潤滑成分(b)			滑り抑制成分(c)			その他成分		(Ⅲ)(Ⅳ)(Ⅴ)式の値			備考
		種類*1	粒子径 (Rb, μm)	添加率 (Xb, wt%)	種類*2	粒子径 (Ra, μm)	添加率 (Xc, wt%)	種類	添加率 (wt%)	Ra/Rb	Xb+Xc	Xc/Xb	
A-1	アクリル①	PE	2.5	3	T-EBR	4.5	8	シカ①	15	1.80	11.0	2.67	
A-2	"	PAR	1	15	SBR	0.27	15	シカ①	15	0.27	30.0	1.00	
A-3	"	PAR	0.3	10	SBR	0.27	15	シカ①	15	0.90	25.0	1.50	
A-4	"	PE	2.5	3	T-EBR	4.5	10	シカ①	15	1.80	13.0	3.33	
B-1	ウレタン	PE	0.1	9	NBR	0.2	12	シカ①	15	2.00	21.0	1.33	
B-2	"	PE	0.3	2	T-EBR	4.5	3	シカ①	15	15.00	5.0	1.50	
B-3	"	PE	0.3	10	SBR	0.27	9	シカ①	15	0.90	18.0	0.90	
O-1	アクリル②	PTFE	0.2	5	SBR	0.27	4.5	還元クロム酸	10	1.35	9.5	0.80	
								リン酸	20				
								シカ②	23				
O-2	"	PE	1	3	T-EBR	4.5	9	還元クロム酸	10	4.50	12.0	3.00	
								リン酸	20				
								シカ②	23				
D-1	アイオマー	PE	2.5	8	T-EBR	4.5	8	シカ①	22	1.80	18.0	1.00	
								有機インヒビター	1				
D-2	"	PE	2.5	2.5	T-EBR	4.5	5	シカ①	22	1.80	7.5	2.00	
								有機インヒビター	1				
D-3	"	PAR	1	1	T-PU	1	1	シカ①	22	1.00	2.0	1.00	
								有機インヒビター	1				
X-1	アクリル①	PE	2.5	3	なし		0	シカ①	15		3.0		比較例
X-2	"	なし		0	T-EBR	4.5	8	シカ①	15		8.0		"
X-3	"	なし		0	なし		0	シカ①	15		0.0		"
Y-1	アイオマー	PE	2.5	8	なし		0	シカ①	22		8.0		"
								有機インヒビター	1				
Y-2	"	なし		0	T-EBR	4.5	8	シカ①	22		8.0		"
								有機インヒビター	1				
Y-3	"	なし		0	なし		0	シカ①	22		0.0		"
								有機インヒビター	1				

*1 PE: ポリエチレン PAR: パラフィン PTFE: テフロン

*2 T-EBR: エチレン-ブテン系熱可塑性エラストマー SBR: スチレン-ブタジエン系エラストマー NBR: アクリロニリル-ブタジエン系エラストマー
T-PU: ウレタン系熱可塑性エラストマー

【0048】

【表2】

番号	下地処理		混合皮膜(R)				金属板の性能							対応する請求項
	種類	付着量	種類	膜厚 (T_R μm)	(I)式値 Rb/T_R	(II)式値 Rc/T_R	静摩擦係数	動摩擦係数	成形性	積層すべり性	耐食性	塗装密着性		
1	クロム	15mg/m ²	A-1	1.0	2.50	4.50	0.21	0.08	◎	○	◎	◎	1-5	
2	"	30mg/m ²	A-2	1.2	0.83	0.23	0.08	0.05	◎	△	△	○	1-2, 5	
3	"	50mg/m ²	A-3	3.0	0.10	0.09	0.09	0.05	◎	△	◎	◎	1-2, 4, 5	
4	"	10mg/m ²	A-4	0.7	3.57	8.43	0.27	0.07	○	○	○	◎	1-2, 5	
5	"	100mg/m ²	A-1	8.0	0.31	0.56	0.22	0.04	◎	○	◎	○	1-5	
6	"	5mg/m ²	A-3	0.3	1.00	0.80	0.10	0.08	△	○	△	◎	1-5	
7	非クロム(1)	0.3 μm	B-1	1.5	0.07	0.13	0.12	0.05	◎	○	○	○	1-2, 4, 6	
8	"	0.3 μm	B-2	1.0	0.30	4.50	0.20	0.09	○	○	△	◎	1-4, 6	
9	"	0.1 μm	B-3	0.3	1.00	0.80	0.17	0.06	◎	○	△	○	1-4, 6	
10	非クロム(2)	1.0 μm	B-1	3.0	0.03	0.07	0.13	0.05	◎	○	◎	○	1-2, 4, 6	
11	"	1.0 μm	B-1	8.0	0.01	0.03	0.14	0.05	◎	○	◎	○	1-2, 4, 6	
12	なし	0	C-1	0.8	0.25	0.34	0.20	0.05	◎	◎	○	○	1-4, 7	
13	"	"	C-2	0.7	1.43	8.43	0.23	0.06	◎	◎	○	○	1-2, 4, 7	
14	"	"	C-2	0.3	3.33	15.00	0.22	0.07	△	○	△	○	1-2, 4, 7	
15	"	"	C-2	8.0	0.13	0.58	0.23	0.04	◎	○	◎	○	1-4, 7	
16	"	"	D-1	1.2	2.08	3.75	0.12	0.05	◎	○	○	○	1-4, 8	
17	"	"	D-2	1.5	1.87	3.00	0.17	0.08	◎	○	◎	○	1-4, 8	
18	"	"	D-3	0.8	3.13	1.25	0.19	0.09	◎	○	△	○	1-4, 8	
19	"	"	D-1	0.3	8.33	15.00	0.13	0.07	△	○	△	○	1-2, 4, 8	
20	"	"	D-1	8.0	0.31	0.58	0.12	0.05	◎	○	◎	○	1-4, 8	
21	クロム	15mg/m ²	A-3	1.2	(溶解)	0.23	0.08	0.05	◎	△	◎	△	1-2, 5	
22	なし	0	D-3	1.2	(溶解)	0.83	0.17	0.08	◎	○	○	△	1-2, 8	
23	クロム	15mg/m ²	X-1	1.2	2.08		0.06	0.05	◎	×	◎	◎	比較例	
24	"	"	X-2	1.2		3.75	0.30	0.20	×	◎	◎	◎	"	
25	"	"	X-3	1.2			0.38	0.22	×	◎	◎	◎	"	
26	なし	0	Y-1	1.2	2.08		0.06	0.05	◎	×	○	○	"	
27	"	"	Y-2	1.2		3.75	0.22	0.16	×	◎	○	○	"	
28	"	"	Y-3	1.2			0.25	0.18	×	○	○	○	"	

【0049】

【発明の効果】本発明により、家電・建材・自動車等の用途に広く適用可能であって、成形性・摺動性に優れ、かつ積層時の横滑りやコイル潰れといったハンドリング

上の問題が無く、しかも環境負荷物質である6価クロムの溶出が極めて少ない、もしくはゼロである潤滑処理金属材を提供することができる。したがって、工業的にきわめて価値が高い発明であるといえる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 1 0 M 103/02
103/06

C 1 0 M 103/02
103/06

A
B
C

105/24

105/24

105/68

105/68

105/70

105/70

107/02

107/02

107/18

107/18

107/38

107/38

109/00

109/00

143/02

143/02

143/04

143/04

143/10

143/10

143/12

143/12

145/14

145/14

145/22

145/22

147/02

147/02

149/08

149/08

149/14

149/14

149/18
173/02
C 2 3 C 22/00
22/28
28/00

// C 1 0 N 10:04
10:06
10:12
30:00
50:02
50:08
80:00

149/18
173/02
C 2 3 C 22/00 Z
22/28
28/00 Z
A

C 1 0 N 10:04
10:06
10:12
30:00 Z
50:02
50:08
80:00

Fターム(参考) 4F100 AA20H AB01B AB03 AB13D
AB13E AB18 AJ11 AK01A
AK01C AK04 AK18 AK25
AK51 AK65 AK70 AK71 AK73
AL05A AL05C AL09A AL09C
AS00A AS00C BA02 BA03
BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A
BA10C BA10D BA10E DE01A
DE01C GB07 GB31 GB41
JK16 JK16A JK16C JM02A
JM02C YY00A YY00C
4H104 AA04A AA05A AA16A AA19A
AA26A BB17A BE11A BE28A
CA01A CA02A CA02C CA03C
CA07C CA12C CA16A CB08C
CB12C CB13C CD01C CD02A
CD02C CE04C CE13C DA02A
DA05A FA02 FA03 FA06
LA20 QA01 QA08 QA12 RA02
4K026 AA02 AA04 AA07 AA08 AA09
AA11 AA12 AA13 BA06 BB04
BB09 CA16 CA18 CA22 CA26
CA39 DA02
4K044 AA01 AA02 AA03 AA06 AB02
BA06 BA10 BA15 BA17 BA21
BB01 BB03 BB11 BC01 BC05
CA11 CA13 CA15 CA16 CA17
CA18 CA53

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.